

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takafumi SAKAMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: ROOM TEMPERATURE CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITIONS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. _____ Date Filed _____

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2002-191694

MONTH/DAY/YEAR

July 1, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and

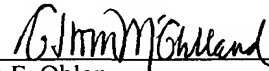
☐ (B) Application Serial No.(s) _____

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月 1日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-191694

[ST.10/C]:

[JP2002-191694]

出 願 人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009546

【書類名】 特許願

【整理番号】 14244

【提出日】 平成14年 7月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/06

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 坂本 隆文

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 亀田 宜良

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

 【識別番号】 100120721

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

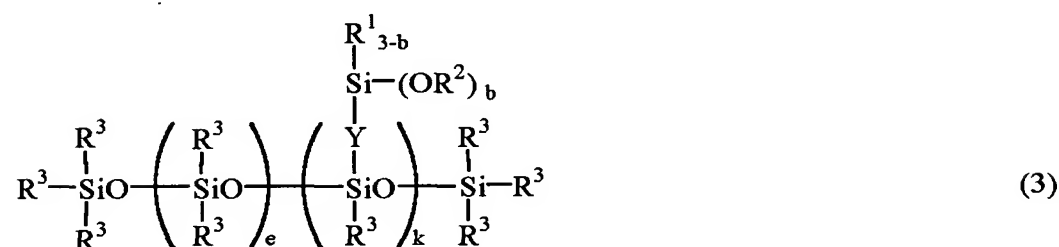
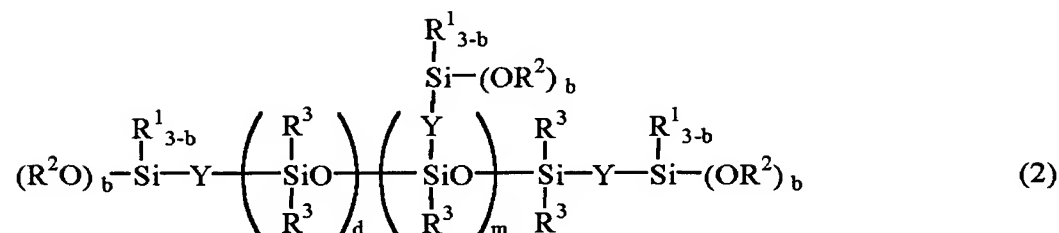
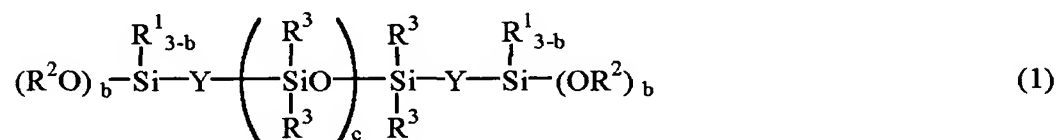
【書類名】 明細書

【発明の名称】 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1)、下記平均式 (2) 又は (3)

【化 1】



(式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基又はアルコキシ基置換一価炭化水素基、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基、 Y は酸素原子又は炭素数 1～8 の二価炭化水素基、 b は 1～3 の整数であり、 c 、 d 、 e 、 m は 1 以上の整数、 k は 2 以上の整数であり、各式において c 、 $d+m$ 、 $e+k$ は 25℃におけるオルガノポリシロキサンの粘度を 20～1,000,000 センチポイズとする整数である。)

で表されるオルガノオキシシリル基を一分子中に少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン 100 重量部

(B) 下記一般式 (4)

【化 2】



(式中、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基、 f は25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズとなるような整数である。)

で表わされる水酸基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサン

1～30重量部

(C) 一般式 $\text{R}^1_a \text{Si}(\text{OR}^2)_{4-a}$ (式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基又はアルコキシ基置換一価炭化水素基、 a は0又は1である。)で示されるオルガノオキシシラン又はその部分加水分解縮合物 0.5～15重量部

(D) チタンキレート触媒

0.1～10重量部

を含有することを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 更に、(E) 下記一般式(5)

【化 3】



(式中、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 g は25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズとなるような整数であり、 Me はメチル基を示す。)

で表わされるトリメチルシロキシ基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサンを(A)成分100重量部に対して1～50重量部含有する請求項1記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項3】 更に、(F) 煙霧状シリカを(A)成分100重量部に対して1～40重量部含有する請求項1又は2記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、特にシーリング材あるいは電気電子部品の接着・固定などに使用される難接着の樹脂に対する接着性に優れたオルガノポリシロキサン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、空気中の水分と接触することにより室温でエラストマー状に硬化する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、種々のタイプのものが公知であるが、とりわけアルコールを放出して硬化するタイプのものは不快臭がないこと、金属類を腐食しないことが特徴となって、電気・電子機器等のシーリング用、接着用、コーティング用に好んで使用されている。かかるタイプの代表例としては、特公昭39-27643号公報に記載のものが挙げられ、これには水酸基末端封鎖オルガノポリシロキサンとアルコキシシランと有機チタン化合物からなる組成物が開示されている。また、特開昭55-43119号公報には、アルコキシシリル末端封鎖オルガノポリシロキサンとアルコキシシランとアルコキシチタンからなる組成物が開示されている。また、特公平7-39547号公報には、シルエチレン基を含むアルコキシシリル末端封鎖オルガノポリシロキサンとアルコキシシランとアルコキシチタンからなる組成物が開示されている。更に、特開昭62-207369号公報には、アルコキシシリル末端封鎖オルガノポリシロキサンと水酸基末端オルガノポリシロキサン、アルコキシシランとチタンからなる組成物が開示されており、耐油膨潤性、シェルフ・ライフ（保存性）が改良されるとしている。これらアルコールを放出して硬化するタイプについては、製造方法、保存安定性（経時変化の抑制）、耐油膨潤性といった種々の特性改良が検討されてきており、実質的に類似の組成であっても、目的とする要求特性をクリアするためには、前述の開示された組成自体が重要な意味を持っている。

【0003】

一方、電気・電子製品の筐体等に使用されている樹脂は、樹脂の耐久性の技術が向上するとともに、従来のシーリング材では接着できないケースが増えてきており、電気・電子機器等のシーリング用、接着用、コーティング用として使用さ

れている上記組成物は、このような樹脂に対して十分な接着性は得られていない。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シーリング材あるいは電気電子部品の接着・固定などに使用される難接着の樹脂に対する接着性に優れる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

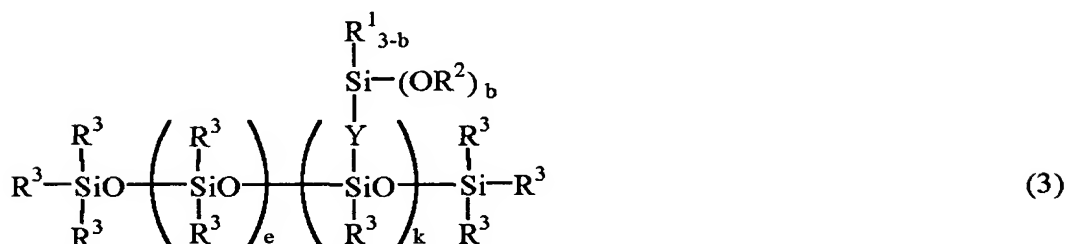
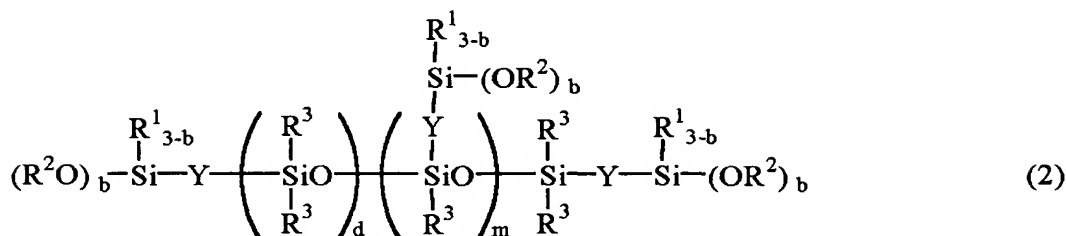
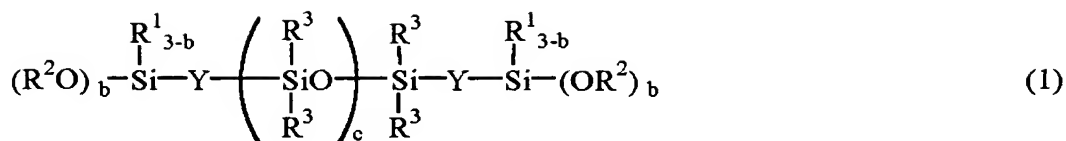
本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、オルガノオキシシリル基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンをベースポリマーとし、これに、特定量の末端を水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン、オルガノオキシシラン又はその部分加水分解縮合物、及びチタンキレート触媒を添加することにより、保存安定性に優れると共に、難接着とされていた樹脂に対する接着性が飛躍的に向上するオルガノポリシロキサン組成物となり得ることを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明は、

(A) 下記一般式(1)、下記平均式(2)又は(3)

【化 4】



(式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基又はアルコキシ基置換一価炭化水素基、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基、 Y は酸素原子又は炭素数 1～8 の二価炭化水素基、 b は 1～3 の整数であり、 c 、 d 、 e 、 m は 1 以上の整数、 k は 2 以上の整数であり、各式において c 、 $d+m$ 、 $e+k$ は 25℃におけるオルガノポリシロキサン₁₀₀の粘度を 20～1,000,000 センチポイズとする整数である。)

で表されるオルガノオキシシリル基を一分子中に少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン₁₀₀重量部

(B) 下記一般式 (4)

【化 5】



(式中、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基、 f は 25℃における粘度が 20～1,000,000 センチポイズとなるような整数である。)

で表わされる水酸基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサン

1 ～ 3 0 重量部

(C) 一般式 $R^1_a Si (OR^2)_{4-a}$ (式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基又はアルコキシ基置換炭化水素基、 a は0又は1である。)で示されるオルガノオキシシラン又はその部分加水分解縮合物 0.5 ～ 15 重量部

(D) チタンキレート触媒 0.1 ～ 10 重量部

を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

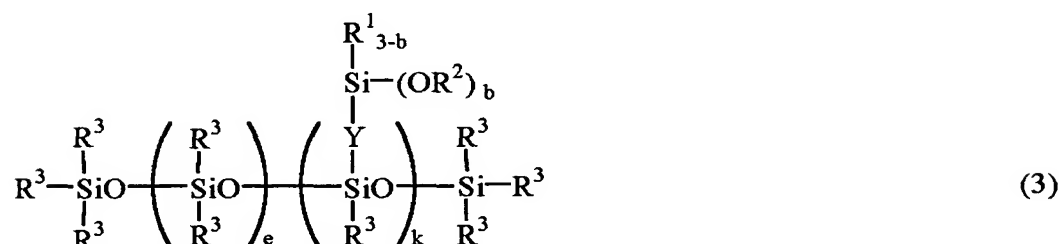
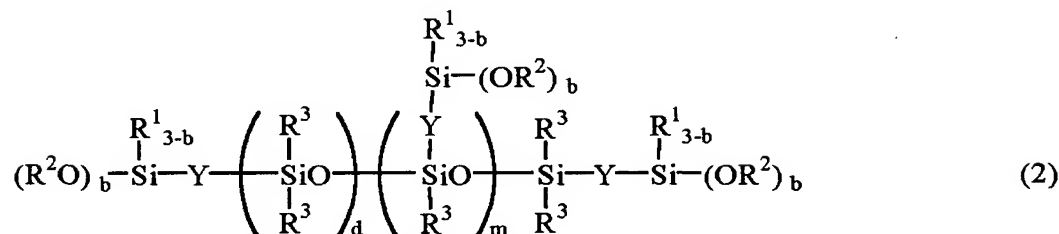
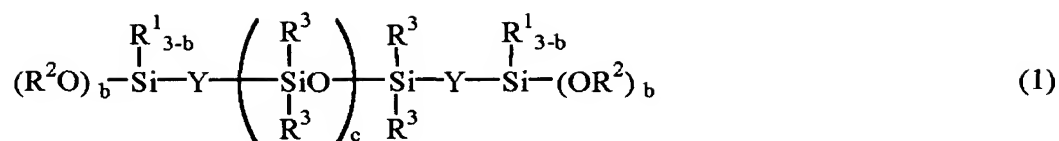
本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、本組成物の基材（ベースポリマー）となる成分に、酸素原子又は二価炭化水素基を介して、オルガノオキシ基結合のケイ素原子を1分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンを使用し、これに特定量の水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン、オルガノオキシシラン又はその部分加水分解縮合物、及び触媒としてチタンキレート化合物を配合することによって得ることができる。

【0008】

本発明に使用される(A)成分は、本組成物の基材（ベースポリマー）となるものであり、酸素原子又は二価炭化水素基を介して、オルガノオキシ基、特にアルコキシ基結合のケイ素原子を1分子中に少なくとも2個、好ましくは2～10個有するオルガノポリシロキサンであることが必要であり、(A)成分は、下記一般式(1)、下記平均式(2)及び(3)で表わされるオルガノオキシシリル基を有するオルガノポリシロキサンから選ばれる1種又は2種以上である。なお、平均式(2)、(3)の平均式とは、側鎖にアルコキシ基を有するシロキサン単位がまとまってブロック化していなくてもよく、1つずつ分散していてもよいことを意味する。

【0009】

【化 6】



(式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基又はアルコキシ基置換一価炭化水素基、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基、 Y は酸素原子又は炭素数 1～8 の二価炭化水素基、 b は 1～3 の整数であり、 c 、 d 、 e 、 m は 1 以上の整数、 k は 2 以上の整数であり、各式において c 、 $d+m$ 、 $e+k$ は 25℃におけるオルガノポリシロキサンの粘度を 20～1,000,000 センチポイズとする整数である。)

【0010】

上記一般式(1)、上記平均式(2)又は(3)で表わされるオルガノポリシロキサンにおいて、 R^1 、 R^3 の一価炭化水素基の例としては、炭素数 1～12、特に 1～10 の非置換又はハロゲン置換、シアノ置換等の置換一価炭化水素基が好ましく、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシルなどのアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ビニル、アリルなどのアルケニル基、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアラルキル基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはクロロメチル、トリフロ

ロメチル, クロロプロピル, 3, 3, 3-トリフロロプロピル, クロロフェニル, ジブromoフェニル, テトラクロロフェニル, ジフルオロフェニル基などが例示され、シアノアルキル基としては β -シアノエチル, γ -シアノプロピル, β -シアノプロピル基などが例示され、メチル基が特に好ましい。

【0011】

また、 R^2 としては炭素数1~10、特に1~4のものが好ましい。一価炭化水素基としては上記と同様のものが挙げられるが、メチル, エチル, プロピル, ブチル, ヘキシル, オクチルなどのアルキル基、メトキシエチル, エトキシエチル, メトキシプロピル, メトキシブチルなどのアルコキシ基置換アルキル基が例示され、メチル基、エチル基が特に好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素原子数1~3を持つことが好適であり、更に好適にはメチル基である。

【0012】

Yは酸素原子又は二価炭化水素基であり、二価炭化水素基としては $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2-$ などの炭素数1~8、特に1~6のアルキレン基が例示され、 $-CH_2CH_2-$ が特に好ましい。

【0013】

b、m、kは上記の通りであるが、bは好適には2又は3であり、mは好ましくは1~10、特に好ましくは1~5、とりわけ好ましくは1~3、kは好ましくは2~10、特に好ましくは2~6、とりわけ好ましくは2~4である。m、kが大きすぎると硬化物のゴム弾性が不十分となることがある。

【0014】

(A)成分の25℃での粘度は20~1,000,000センチポイズの範囲であり、これは20センチポイズより小さいと硬化後のエラストマーに優れた物理的性質、特に柔軟性と高い伸びを与えることができず、また、1,000,000センチポイズより大きいと組成物の粘度が高くなり、施工時の作業性が著しく悪くなる。より好ましくは100~500,000センチポイズの範囲であり、従って、n、d+m、e+kはオルガノポリシロキサンの粘度をこの範囲にするように選定される。

【 0 0 1 5 】

(A) 成分の酸素原子又は二価炭化水素基を介してオルガノオキシシリル基を一分子中に少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン製造方法は、従来公知の方法で製造され得る。例えば、対応するアルケニル基末端オルガノポリシロキサンと下記式(6)

【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 及び b とも前記と同じである。)

で示されるオルガノオキシシランをPt触媒存在下で付加反応させるか、又は対応するSiH末端オルガノポリシロキサンと下記式(7)

【化8】



(式中、 R^4 は、アルケニル基であり、 R^1 、 R^2 及び b は前記と同じである。)

で示されるシランとの付加反応などにより(A)成分を製造することができる。

【 0 0 1 6 】

次に、本発明に使用される(B)成分は、本発明の目的である樹脂接着性を付与するための重要な成分であり、下記一般式(4)で表わされる水酸基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサンである。

【化9】



(式中、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 f は25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズとなるような整数である。)

【 0 0 1 7 】

ここで、 R^3 は上述した(A)成分の R^3 と同様のものを例示することができる。また、(B)成分の25℃における粘度は20～1,000,000センチポ

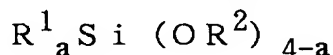
イズ、好ましくは 1 0 0 ～ 5 0 0，0 0 0 センチポイズの範囲であり、粘度がこの範囲より小さいと接着性の付与が不十分となり、この範囲より大きいと組成物の作業性が悪くなる。

【 0 0 1 8 】

(B) 成分の添加量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して通常 1 ～ 3 0 重量部であり、好ましくは 5 ～ 2 0 重量部である。多すぎると組成物の保存安定性（経時変化）が悪くなり、また、少なすぎると目的である難接着の樹脂への接着性が悪くなる。

【 0 0 1 9 】

本発明に使用される (C) 成分は、本組成物の架橋剤として作用し、組成物が硬化してゴム弾性体となるための成分である。これには下記一般式で示されるオルガノオキシシラン又はその部分加水分解縮合物が使用される。



(式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基又はアルコキシ基置換一価炭化水素基、 a は 0 又は 1 である。)

【 0 0 2 0 】

なお、上記 R^1 、 R^2 の一価炭化水素基及びアルコキシ基置換一価炭化水素基は、上述した (A) 成分の説明で挙げたものと同様のものが例示される。

【 0 0 2 1 】

(C) 成分の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルセロソルブオルソシリケートなどの 4 官能アルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシランなどの 3 官能アルコキシシラン類及びその部分加水分解縮合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また 2 種以上を混合してもよい。また、硬化後のゴム弾性体に低モジュラス性を付与するために、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどの 2 官能アルコキシシラン類を付加的に添加してもよい。

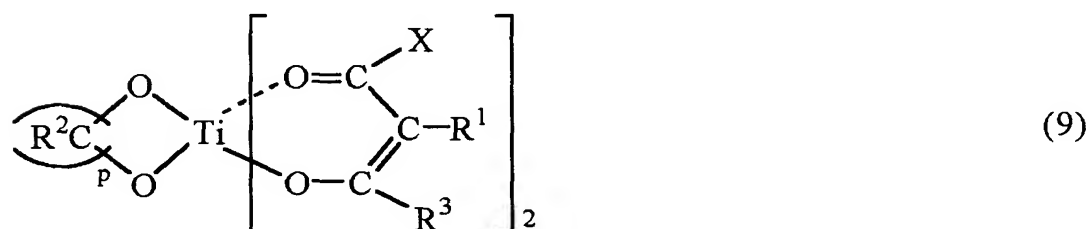
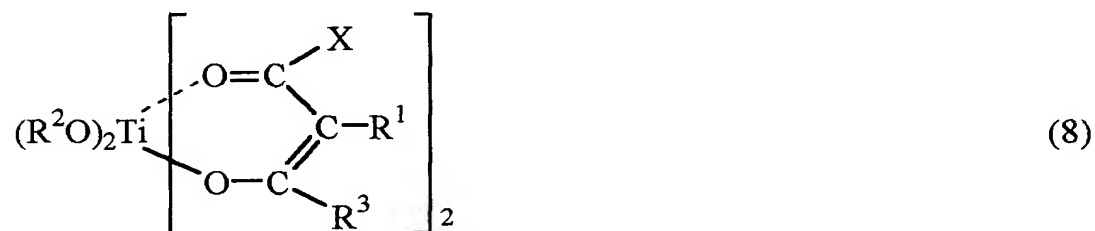
【 0 0 2 2 】

(C) 成分の添加量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して通常 0. 5 ~ 1 5 重量部の範囲であり、好ましくは 1 ~ 1 0 重量部の範囲である。添加量が少なすぎると組成物が十分に硬化しなかったり、カートリッジ内に保存中に増粘・ゲル化し易くなる。また、多すぎると硬化が遅くなったり、十分なゴム物性が出なかったり、経済的に不利益となる。

【 0 0 2 3 】

本発明に使用される (D) 成分は、本組成物を硬化せしめるための触媒であり、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、チタニウムジ(イソプロポキシ)ビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトナート)等の有機チタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；ジオクチル酸鉛等の金属のジカルボン酸塩；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート等の有機ジルコニウム化合物；アルミニウムトリアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物；ヒドロキシルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等が挙げられる。これらの中でも、有機チタン化合物が好ましく、本組成物の改善された保存安定性を得るためにはチタンキレート触媒であることが特に好ましい。チタンキレート触媒としては、下記一般式 (8) 及び (9) から選ばれた少なくとも 1 種のチタンキレート触媒であることが好ましい。

【化 1 0】



(式中、Xは一価炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基から選ばれる基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は前記と同じである。pは1～8の整数である。)

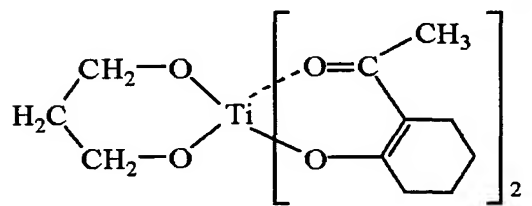
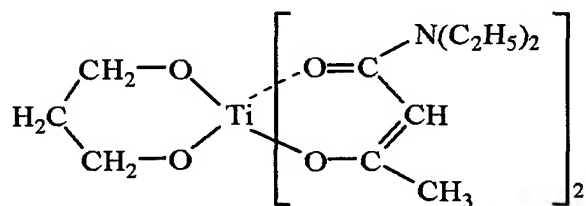
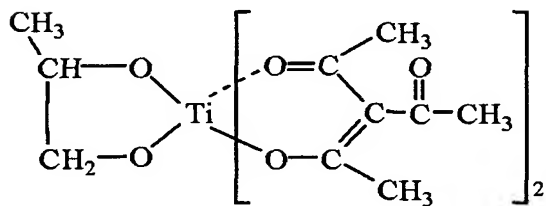
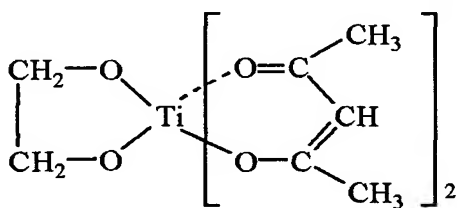
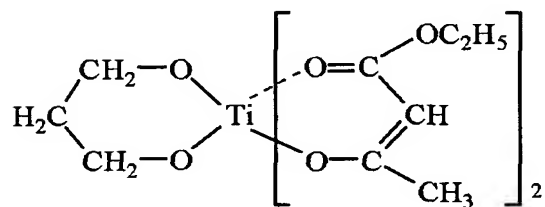
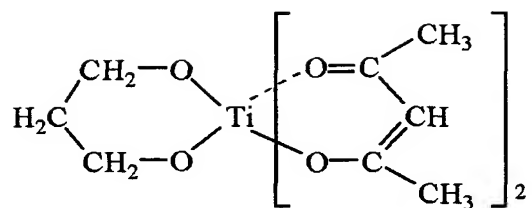
【 0 0 2 4 】

この場合、Xの一価炭化水素基としては、 R^1 、 R^3 と同様の炭素数1～12、特に1～10の一価炭化水素基が例示され、アルコキシ基としては炭素数1～8、特に1～6のものが挙げられる。なお、 R^1 と R^3 とは互いに結合して、これらが結合するC=Cと共に合計炭素数5～8の環を形成してもよい。

【 0 0 2 5 】

(D) 成分の具体例は、ジイソプロポキシビス (アセト酢酸エチル) チタン、ジイソプロポキシビス (アセチルアセトン) チタン、ジブトキシビス (アセト酢酸メチル) チタンや下記式で示されるものなどが例示される。

【化 1 1】



【 0 0 2 6】

(D) 成分の添加量は触媒量であり、通常 (A) 成分 1 0 0 重量部に対して 0

、 1 ～ 1 0 重量部の範囲、好ましくは 0. 2 ～ 7 重量部の範囲である。添加量が少なすぎると本組成物の硬化が遅くなり、多過ぎると硬化が早すぎたり、保存安定性が悪くなる。

【 0 0 2 7 】

更に、本発明の組成物には、(E) 成分として、本組成物の硬化前の流動性を調整したり、硬化後のゴム弾性体のモジュラスを調整するために、下記一般式 (5) で表わされるトリメチルシロキシ基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサンを配合することが好ましい。

【 化 1 2 】



(式中、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基、 g は 2 5℃における粘度が 2 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 センチポイズとなるような整数であり、Me はメチル基を示す。)

【 0 0 2 8 】

ここで、 R^3 の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上述した (A) 成分の説明で挙げた R^3 と同様のものが例示される。

【 0 0 2 9 】

(E) 成分の 2 5℃での粘度は 2 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 センチポイズの範囲であり、これは 2 0 センチポイズより小さいと硬化後のエラストマーに優れた物理的性質、特に柔軟性と高い伸びを与えることができない場合があり、また、1, 0 0 0, 0 0 0 センチポイズより大きいと組成物の粘度が高くなり、施工時の作業性が著しく悪くなる場合がある。より好ましくは 1 0 0 ～ 5 0 0, 0 0 0 センチポイズの範囲であり、従って、 n はオルガノポリシロキサンの粘度をこの範囲にするように選定される。

【 0 0 3 0 】

(E) 成分の添加量は、通常 (A) 成分 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 5 0 重量部、特に 5 ～ 4 0 重量部配合することが好ましい。配合量が少なすぎると上記添加

効果が不十分となる場合があり、多すぎると接着性の付与に悪影響を与える場合がある。

【 0 0 3 1 】

本発明においては、更に（F）成分として煙霧状シリカを配合することが好ましい。本発明に使用される（F）成分は、硬化後のゴム弾性体の機械的強度を補強するために使用される。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、煙霧状シリカ、好ましくはBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である煙霧状シリカを（A）成分100重量部に対して1～40重量部、好ましくは2～30重量部配合することが好ましい。

【 0 0 3 3 】

ここで、煙霧状シリカとしては、疎水性シリカ、親水性シリカが挙げられ、これらは単独あるいは併用してもよい。疎水性シリカとしては、ジアルキルシリル基やトリアルキルシリル基を有する有機珪素化合物で処理されたものが用いられる。中でも、ヘキサメチルジシラザン等を用い、シリカ表面にトリメチルシリル基を結合させたものが特に好ましいが、ジメチルジクロロシラン、環状ジメチルシロキサン、水酸基含有ジメチルオリゴシロキサン等で表面処理されているものであってもよい。更に、複数の疎水性シリカを併用して用いてもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明の組成物には、前記した（A）～（F）成分の他に、更に必要に応じて、硬化前の流れ特性を改善し、硬化後のゴム状弾性体に必要な機械的性質を付与するために、微粉末状の無機質充填剤を添加することもできる。無機質充填剤としては石英微粉末、炭酸カルシウム、煙霧質二酸化チタン、けいそう土、水酸化アルミニウム、微粒子状アルミナ、マグネシア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛及びこれらをシラン類、シラザン類、低重合度シロキサン類、有機化合物などで表面処理したもののなどが例示される。

【 0 0 3 5 】

更に、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、有機溶

剤、防カビ剤、難燃剤、耐熱剤、可塑剤、チクソ性付与剤、接着促進剤、硬化促進剤、顔料などを添加することができる。

【 0 0 3 6 】

本発明の組成物は、（A）～（F）成分、及び必要に応じて各種添加剤を、湿気を遮断した状態で混合することにより得られる。得られた組成物は密閉容器中でそのまま保存し、使用時に空気中の水分にさらすことにより、ゴム状弾性体に硬化する、いわゆる 1 液型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物として用いることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、シーリング材あるいは電気電子部品の接着・固定などに使用される難接着の樹脂に対する接着性に優れるものである。

【 0 0 3 8 】

また、本組成物は、優れた耐水性、耐湿性を有することから、船底塗料、発電所海水導入管用塗料、魚網塗料等の耐水性が必要なコーティング材料、LCD や PDP 等の耐湿性が必要な防湿コーティング材料、電線と樹脂被覆間の接着シール、樹脂ケース、又は樹脂コネクタと電線の間の接着シール、減圧、又は加圧チャンバーの接着シール等の用途に対する適合性が高いものである。

【 0 0 3 9 】

更に、建築用として耐湿、耐水性が必要な、ゴムガスケットとガラス面の接着シール、複層ガラス用目地シール、防水シート接合面、端面の接着シール、太陽熱温水器と屋上防水シートの接着シール、太陽電池パネルと瓦の接着シール、建築用サイディングパネルの壁材への面接着へも有効である。

【 0 0 4 0 】

また、メーター等のガラス、透明樹脂板と窓枠の接着シール材等の用途に対しても適用することが期待できる。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発

明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、部は重量部を示し、粘度は 2 5℃における値を示す。

【 0 0 4 2 】

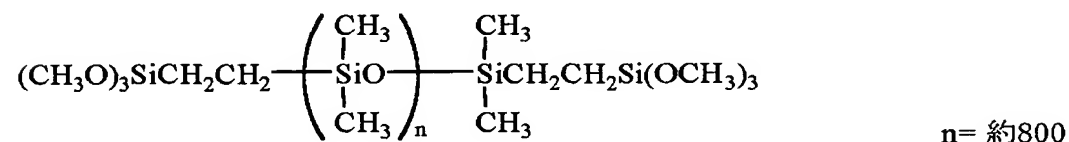
〔合成例 1〕

粘度が 3 0, 0 0 0 センチポイズの α , ω -ジメチルビニルジメチルポリシロキサン 1 0 0 部と、トリメトキシシラン 7 部及び触媒として塩化白金酸の 1 % イソプロパノール溶液 1 部を添加し、 N_2 気流下、8 0℃で 8 時間混合した。その後、1 0 mmHg の減圧下で 5 0℃に加熱して、余剰のトリメトキシシランを留去した。

得られたポリマーは、粘度が 3 0, 5 0 0 センチポイズであり、テトラブチルチタネートと 1 0 0 : 1 の比率で混合したところ、直ちには増粘せず、1 日後には硬化した。このことからポリマー末端のビニル基にトリメトキシシランが付加したことが確認できる。このポリマーをポリマー A とする。ポリマー A の平均式を下記に示す。

【 0 0 4 3 】

〔化 1 3〕



【 0 0 4 4 】

〔合成例 2〕

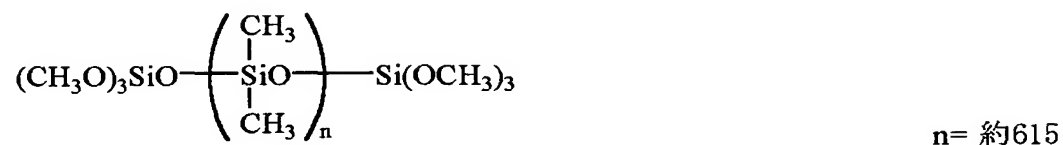
粘度が 2 0, 0 0 0 センチポイズの α , ω -ジメチルヒドロキシジメチルポリシロキサン 1 0 0 部と、テトラメトキシシラン 1 0 部及び触媒としてイソプロピルアミン 0. 1 部を添加し、 N_2 気流下、1 0 0℃で 6 時間混合した。その後、1 0 mmHg の減圧下で 5 0℃に加熱して、余剰のテトラメトキシシランを留去した。

得られたポリマーは、粘度が 2 1, 0 0 0 センチポイズであり、テトラブチルチタネートと 1 0 0 : 1 の比率で混合したところ、直ちには増粘せず、1 日後には硬化した。このことからポリマー末端がトリメトキシシリル基で置換したこと

が確認できる。このポリマーをポリマーBとする。ポリマーBの平均式を下記に示す。

【0045】

【化14】



【0046】

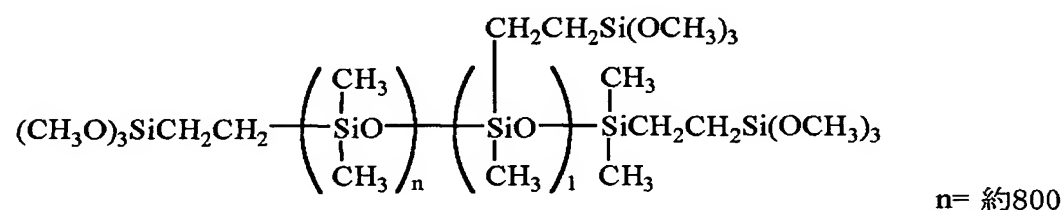
〔合成例3〕

粘度が30,000センチポイズであって、側鎖に1個のビニル基を有し、両末端にビニル基を有する末端-ジメチルビニル-ジメチルポリシロキサン100部と、トリメトキシシラン7部及び触媒として塩化白金酸の1%イソプロパノール溶液1部を添加し、N₂気流下、80℃で8時間混合した。その後、10mmHgの減圧下で50℃に加熱して、余剰のトリメトキシシランを留去した。

得られたポリマーは、粘度が31,000センチポイズであり、テトラブチルチタネートと100:1の比率で混合したところ、直ちには増粘せず、1日後には硬化した。このことからポリマー末端及び側鎖のビニル基にトリメトキシシランが付加したことが確認できる。このポリマーをポリマーCとする。ポリマーCの平均式を下記に示す。

【0047】

【化15】



【0048】

〔合成例4〕

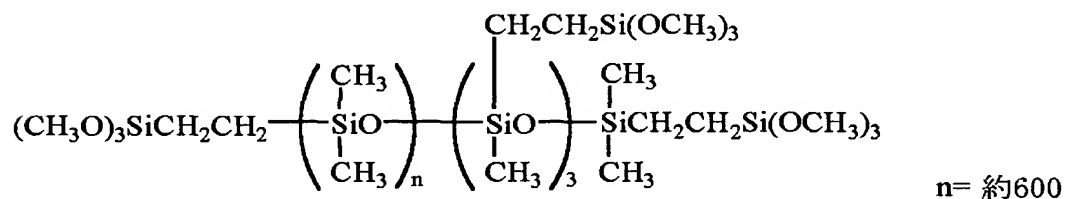
粘度が29,000センチポイズであって、側鎖に3個のビニル基を有し、両末端にビニル基を有する末端-ジメチルビニル-ジメチルポリシロキサン100

部と、トリメトキシシラン 1 5 部及び触媒として塩化白金酸の 1 % イソプロパノール溶液 1 部を添加し、 N_2 気流下、 $80^\circ C$ で 8 時間混合した。その後、 10 mmHg の減圧下で $50^\circ C$ に加熱して、余剰のトリメトキシシランを留去した。

得られたポリマーは、粘度が 31, 500 センチポイズであり、テトラブチルチタネートと 100 : 1 の比率で混合したところ、直ちには増粘せず、1 日後には硬化した。このことからポリマー末端及び側鎖のビニル基にトリメトキシシランが付加したことが確認できる。このポリマーをポリマー D とする。ポリマー D の平均式を下記に示す。

【0049】

【化 16】



【0050】

【実施例 1】

ポリマー A 65 部と、粘度が 700 センチポイズの α , ω -ジメチルヒドロキシジメチルポリシロキサン 5 部、比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ の煙霧状シリカ 5 部を均一に混合し、 $150^\circ C$ で 2 時間加熱減圧混合した。これにビニルトリメトキシシラン 4 部とジイソプロポキシビス (アセト酢酸エチル) チタン 2 部を減圧下で均一になるまで混合し、更に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 部を減圧下で均一になるまで混合して組成物を調製した。これをポリカートリッジに入れて密封した。

【0051】

【実施例 2】

ポリマー A の代わりにポリマー B を使用した以外は、実施例 1 と同様の手法で組成物を調製した。

【0052】

【実施例 3】

実施例 1 に粘度が 3 0 0 センチポイズの α , ω -トリメチルシロキシジメチルポリシロキサン 1 0 部を添加した以外は、実施例 1 と同様の手法で組成物を調製した。

【 0 0 5 3 】

[実施例 4]

ポリマー A の代わりにポリマー C を使用した以外は、実施例 1 と同様の手法で組成物を調製した。

【 0 0 5 4 】

[実施例 5]

ポリマー A の代わりにポリマー D を使用した以外は、実施例 1 と同様の手法で組成物を調製した。

【 0 0 5 5 】

[比較例 1]

実施例 1 において、粘度が 7 0 0 センチポイズの α , ω -ジメチルヒドロキシジメチルポリシロキサン 5 部を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様の手法で組成物を調製した。

【 0 0 5 6 】

[比較例 2]

実施例 2 において、粘度が 7 0 0 センチポイズの α , ω -ジメチルヒドロキシジメチルポリシロキサン 6 5 部にした以外は、実施例 2 と同様の手法で組成物を調製した。

【 0 0 5 7 】

[比較例 3]

実施例 1 において、ポリマー A の代わりに粘度が 7 0 0 センチポイズの α , ω -ジメチルヒドロキシジメチルポリシロキサン 6 5 部を配合した以外は、実施例 1 と同様の手法で組成物を調製した。

【 0 0 5 8 】

上記で得られた組成物を、下記の評価方法により、ゴム物性及び接着性を評価した。また、保存安定性を下記に示す方法により測定した。これらの結果を表 1

， 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

ゴム物性：

上記で得られた組成物を用いて厚さ 2 mm のシートを作製し、23℃、50% RH の雰囲気下で 7 日間硬化させ、このシートについて、J I S - K 6 2 4 9 に準じて、硬さ、引張り強さ及び切断時伸びを測定した。

接着性：

各種被着体に上記組成物を接着面 25×10 mm、厚み 2 mm になるように塗布し、23℃、50% RH の雰囲気下で 7 日間硬化させて試験体を作製し、次いでこの試験体を剪断方向に引っ張り、接着力を測定した。

【 0 0 6 0 】

保存安定性：

実施例及び比較例で得られた未硬化の組成物をカートリッジの荷姿で 70℃ の乾燥機中で加熱養生し、7 日後の組成物について、初期の組成物と同様にゴム物性及び接着性の測定を行った。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

| 測定結果 | | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|------|---------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 初期 | 硬さ | (テュロ A) | 28 | 28 | 23 | 32 | 27 |
| | 切断時伸び | (%) | 200 | 220 | 230 | 170 | 120 |
| | 引張強さ | (MPa) | 1.3 | 1.2 | 1.0 | 1.5 | 1.1 |
| | PPS 接着性 | (MPa) | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.9 | 0.7 |
| | PBT 接着性 | (MPa) | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 1.0 | 0.7 |
| 保存後 | 硬さ | (テュロ A) | 27 | 28 | 22 | 32 | 26 |
| | 切断時伸び | (%) | 120 | 210 | 240 | 190 | 1200 |
| | 引張強さ | (MPa) | 1.3 | 1.3 | 1.1 | 1.5 | 1.0 |
| | PPS 接着性 | (MPa) | 0.8 | 0.8 | 0.7 | 1.0 | 0.6 |
| | PBT 接着性 | (MPa) | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 1.0 | 0.7 |

【 0 0 6 2 】

【表 2】

| 測定結果 | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|------|---------------|----------|----------|----------|
| 初期 | 硬さ (ｼﾞｬﾝ A) | 27 | 28 | 35 |
| | 切断時伸び (%) | 210 | 240 | 100 |
| | 引張強さ (MPa) | 1.3 | 1.0 | 1.0 |
| | PPS 接着性 (MPa) | 0.1 | 0.3 | 剥離 |
| | PBT 接着性 (MPa) | 剥離 | 0.3 | 剥離 |
| 保存後 | 硬さ (ｼﾞｬﾝ A) | 26 | 10 | 28 |
| | 切断時伸び (%) | 200 | 360 | 120 |
| | 引張強さ (MPa) | 1.3 | 0.1 | 0.8 |
| | PPS 接着性 (MPa) | 剥離 | 剥離 | 剥離 |
| | PBT 接着性 (MPa) | 剥離 | 剥離 | 剥離 |

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の 1 液型脱アルコールタイプの室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に比べ、密封条件下での保存安定性にも優れ、特に難接着であった P P S、P B T といった樹脂に対して良好に接着する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) オルガノオキシシリル基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(B) 水酸基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサン 1～30重量部

(C) オルガノオキシシラン又はその部分加水分解縮合物 0.5～15重量部

(D) チタンキレート触媒 0.1～10重量部

を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【効果】 本発明によれば、密封条件下での保存安定性に優れ、難接着の樹脂に対して良好に接着する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

| | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 |
| 氏 名 | 信越化学工業株式会社 |